RECEIVED 2 7 MAY 2004

PCT

WIPO

日本国特許庁 JAPAN PATENT OFFICE

31.3.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 Date of Application:

2003年12月 9日

出 願 番 号 Application Number:

特願2003-410630

[ST. 10/C]:

[JP2003-410630]

出 願 人
Applicant(s):

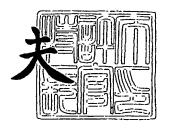
出光石油化学株式会社

PRIORITY DOCUMENT

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

特許庁長官 Commissioner, Japan Patent Office 2004年 5月14日





【書類名】 特許願 【整理番号】 IP12203K

 【提出日】
 平成15年12月 9日

 【あて先】
 特許庁長官 殿

 【国際特許分類】
 C08G 63/133

【発明者】

【住所又は居所】 山口県周南市新宮町1番1号

【氏名】 白木 安司

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100078732

【弁理士】

【氏名又は名称】 大谷 保

【選任した代理人】

【識別番号】 100081765

【弁理士】

【氏名又は名称】 東平 正道

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2003-99104 【出願日】 平成15年4月2日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003171 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 特許請求の範囲 1

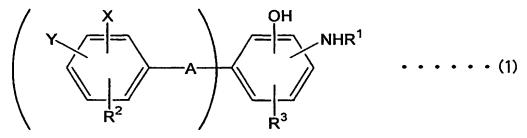
【物件名】 明細書 1 【物件名】 要約書 1 【包括委任状番号】 0000936 【包括委任状番号】 0000758



【請求項1】

一般式(I)

【化1】



(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、Xは水素原子又はO H基、Yは水素原子又はN H R^1 基、A は直接結合、-O ー、-N H - 、-S O_2 - 、-C H $_2$ - 又は-C (C H $_3$) $_2$ - を示し、- つのベンゼン環にO H基とN H R^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、n は0 又は1 を示すが、n が0 で R^1 基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤。

【請求項2】

プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である請求項1記載の酸化防止剤。



【書類名】明細書

【発明の名称】酸化防止剤

【技術分野】

[0001]

本発明は新規な酸化防止剤に関する。さらに詳しくは、本発明は、芳香環上の隣接した 位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキルアミノ基とが導入されてなる芳香族ヒ ドロキシアミン誘導体からなり、酸化防止効果に優れ、プラスチック用、ゴム用、石油製 品用などとして好適な酸化防止剤に関するものである。

【背景技術】

[0002]

従来、酸化防止剤は、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品(潤滑油等)、食品など 、様々な分野に広く用いられており、その使用の主な目的は、これら各種製品が酸素によ り望ましくない変化を受けるのを抑制することである。

このような酸化防止剤としては各種のものがあるが、その中で、ラジカル連鎖禁止剤(一次酸化防止剤)は、自動酸化において発生するラジカルを捕捉し、ラジカル発生を抑制 して、ラジカル連鎖を切断するもので、2,6-ジーtertブチルーpークレゾールで 代表されるヒンダードフェノール系化合物や、N. N'ージフェニルーn-フェニレンジ アミンで代表されるアミン系化合物などが主流である。また、酸化防止剤の中で過酸化物 分解剤(二次酸化防止剤)は、自動酸化で生成する過酸化物を不活性な化合物に分解して 連鎖反応への寄与を切断するもので、硫黄系やリン系化合物が最もよく用いられている。 この過酸化物分解剤と前記のラジカル連鎖禁止剤とを併用することにより、互いに相乗効 果を発揮することが知られている。

[0003]

前記一次酸化防止剤においては、一般的にアミン系化合物の方がフェノール系化合物に 比べて抗酸化能が高いが、酸化生成物の色が濃いために、アミン系化合物は、ゴム製品な ど着色が問題とならない分野に用いられている。

ゴム製品に用いられるアミン系酸化防止剤の代表的なものとしては、N, N'ージフェ ニルーpーフェニレンジアミン、NーイソプロピルーN'ーフェニルーpーフェニレンジ アミン (通称 3 C)、N- (1, 3-ジメチルブチル) - N' - フェニル- p - フェニレ ンジアミン(通称6C)などがある。

また、p-アミノフェノール誘導体とアニリンなどから得られる高分子量のジアミンも 知られている (例えば、特許文献1参照)。

一方、フェノール系酸化防止剤の代表的なものとしては、一核体の2.6-ジーter tープチルーpークレゾール(通称BHT)、二核体の2, 2'ーメチレンビス(4ーメ チルー6-tert-ブチルフェノール)(通称2246)、四核体のテトラキス「メチ レンー3ー(3,5ージーtertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタン(チバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製、商品名「Irganox1010」)などがある。

[0004]

このような酸化防止剤に対しては、少量の添加でより高い抗酸化能を発揮するものが望 まれている。また、揮発性、移行性、抽出性などに関して、低分子量酸化防止剤よりも、 髙分子量酸化防止剤の方が優れており、特にプラスチック分野においては、高分子量酸化 防止剤が使用される傾向にある。

ところで、芳香環上にヒドロキシル基とアミノ基とが隣接して導入されてなる二核体の 芳香族化合物は、これまで、耐熱性や電気絶縁性などに優れるポリベンゾオキサゾールの 原料として積極的に研究がなされてきたが、その抗酸化能についての知見は、ほとんどな いのが実状である。

【特許文献1】特開昭53-103429号公報

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

2/



本発明は、このような状況下で、高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供することを目的とするものである。

【課題を解決するための手段】

[0006]

本発明者は、前記目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、芳香環の隣接したオルト位にヒドロキシル基とアミノ基があるアミノフェノール化合物の誘導体に高い抗酸化能を有することを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は、

(1) 一般式(I)

[0007]

【化1】

[0008]

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、Xは水素原子又はO H基、Yは水素原子又はN H R^1 基、A は直接結合、-O - 、- N H - 、- S O_2 - 、- C H_2 - 又は- C (C H_3) $_2$ - を示し、- つのベンゼン環にO H基とN H R^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、n は0 又は1 を示すが、n が0 で R^1 基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤、及び (2) プラスチック用、ゴム用又は石油製品用である上記 (1) の酸化防止剤、 を提供するものである。

【発明の効果】

[0009]

本発明の酸化防止剤は、芳香環上の隣接した位置にヒドロキシル基とアミノ基又はモノアルキル置換アミノ基が存在する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなり、分子内の前記ヒドロキシル基とアミノ基のインターラクションによって、優れた抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品などに好適に用いられる。

【発明を実施するための最良の形態】

[0010]

本発明の酸化防止剤は、一般式(I)

[0011]

【化2】

[0012]

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなるものである。

前記一般式(I)において、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 $1\sim20$ のアルキル基、Xは水素原子又はO H基、Yは水素原子又はN H R^1 基を示す。ここで、 R^1 、 R^2 および R^3 のうちの炭素数 $1\sim20$ のアルキル基は直鎖状、分岐状、環状のいずれであってもよく、その例としてはメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、各種プチル基、各種ペンチル基、各種ペキシル基、各種オクチル基、各種デシル基、各種ドデシル基、各種テトラデシル基、各種ペキサデシル基、各種オクタデシル基、各種イコシル基、シクロペンチル基、シクロペンチル基、シクロペキシル基、メチルシクロヘキシル基、シクロペンチルメチル基、シクロペンチルメチル基、シクロペキシルメチル基などが挙げられる。これらの中で炭素数 $1\sim100$ アルキル基が好ましい。

 NHR^1 で示されるアミノ基としては2級アミンが好ましく、プロピル基(炭素数3)からデシル基(炭素数10)のアルキル基がアミンに置換したものがより好ましい。また、 R^2 や R^3 がアルキル基であるとより高い抗酸化能を有する。

Aは、直接結合、-O-、-NH-、 $-SO_2-$ 、 $-CH_2-$ または-C (CH_3) $_2-$ を示し、-つのベンゼン環にOH基と NHR^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。nは0又は1を示すが、nが0でRが水素原子であることはない。

[0013]

前記一般式(I)においては、nが0である化合物としては、例えば2-(メチルアミノ)フェノール、2-(n-プロピルアミノ)フェノール、2-(n-プロピルアミノ)フェノール、2-(n-プロピルアミノ)フェノール、2-(n-プチルアミノ)フェノール、2-(n-プチルアミノ)フェノール、2-(n- スピイソプチルアミノ)フェノール、2-(n- スピイソペンチルアミノ)フェノール、2-(n- スピイソペンチルアミノ)フェノール、2-(n- スピイソペプチルアミノ)フェノール、2-(n- スピイソペプチルアミノ)フェノール、2-(n- スピイソスピイソスピール、2-(n- スピイソスピール、2-(n- スピイソスピール、2-(n- スピイソプロピルアミノ)フェノール、2-(n- スピイソプロピルアミノ)n- スピー n- スピイソテンノールなどが挙げられる。

前記一般式 (I) において、n が 1 である化合物としては、例えば一般式 (I-a) ~ 一般式 (I-d)

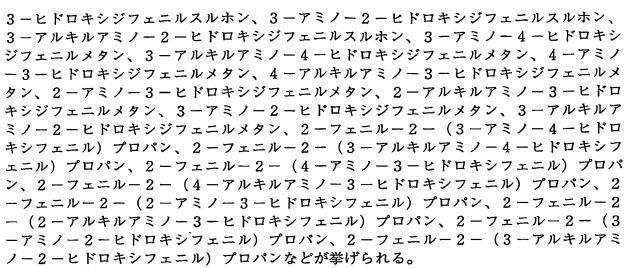
[0014]

【化3】

[0015]

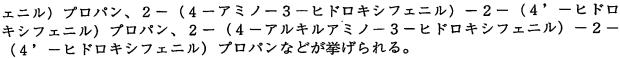
(式中、 R^1 は水素原子又は炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、Aは前記と同じであり、一つのベンゼン環にO H基とN H R^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)で表される化合物が挙げられる。

前記一般式(Iーa)で表される化合物としては、例えば3ーアミノー4ーヒドロキシ ジフェニル、3ーアルキルアミノー4ーヒドロキシジフェニル、4ーアミノー3ーヒドロ キシジフェニル、4ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニル、2ーアミノー3ーヒ ドロキシジフェニル、2-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニル、3-アミノ-2 ーヒドロキシジフェニル、3ーアルキルアミノー2ーヒドロキシジフェニル、3ーアミノ -4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノー4-ヒドロキシジフェニル エーテル、4-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、4-アルキルアミノ-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、2ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルエーテル、2ー アルキルアミノー3ーヒドロキシジフェニルエーテル、3ーアミノー2ーヒドロキシジフ エニルエーテル、3ーアルキルアミノー2ーヒドロキシジフェニルエーテル、3ーアミノ -4-ヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノー4-ヒドロキシジフェニルア ミン、4ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、4ーアルキルアミノー3ーヒドロ キシジフェニルアミン、2-アミノ-3-ヒドロキシジフェニルアミン、2-アルキルア ミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、3ーアミノー2ーヒドロキシジフェニルアミン 、3ーアルキルアミノー2ーヒドロキシジフェニルアミン、3ーアミノー4ーヒドロキシ ジフェニルスルホン、3-アルキルアミノー4-ヒドロキシジフェニルスルホン、4-ア ミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、4ーアルキルアミノー3ーヒドロキシジフェ ニルスルホン、2ーアミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、2ーアルキルアミノー



[0016]

前記一般式 (I-b) で表される化合物としては、例えば3-アミノ-3', 4-ジヒ ドロキシジフェニル、3ーアルキルアミノー3', 4ージヒドロキシジフェニル、3ーア ミノー4, 4'ージヒドロキシジフェニル、3ーアルキルアミノー4, 4'ージヒドロキ シジフェニル、4ーアミノー3,3'ージヒドロキシジフェニル、4ーアルキルアミノー 3.3'-ジヒドロキシジフェニル、4-アミノー3,4'-ジヒドロキシジフェニル、 4ーアルキルアミノー3, 4'ージヒドロキシジフェニル、3ーアミノー3', 4ージヒ ドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニル エーテル、3-アミノー4,4'ージヒドロキシジフェニルエーテル、3-アルキルアミ ノー4, 4'ージヒドロキシジフェニルエーテル、4ーアミノー3, 3'ージヒドロキシ ジフェニルエーテル、4ーアルキルアミノー3,3'ージヒドロキシジフェニルエーテル 、4ーアミノー3.4'ージヒドロキシジフェニルエーテル、4ーアルキルアミノー3, 4'ージヒドロキシジフェニルエーテル、3ーアミノー3', 4ージヒドロキシジフェニ ルアミン、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アミノ -4, 4'-ジヒドロキシジフェニルアミン、3-アルキルアミノー4, 4'-ジヒドロ キシジフェニルアミン、4ーアミノー3,3'ージヒドロキシジフェニルアミン、4ーア ルキルアミノー3.3'ージヒドロキシジフェニルアミン、4ーアミノー3,4'ージヒ ドロキシジフェニルアミン、4ーアルキルアミノー3, 4'ージヒドロキシジフェニルア ミン、3-アミノー3',4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アルキルアミノー 3', 4-ジヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノー4, 4'ージヒドロキシジフ ェニルスルホン、3ーアルキルアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン、4 ーアミノー3, 3'ージヒドロキシジフェニルスルホン、4ーアルキルアミノー3, 3' ージヒドロキシジフェニルスルホン、4ーアミノー3, 4'ージヒドロキシジフェニルス ルホン、4-アルキルアミノー3,4'ージヒドロキシジフェニルスルホン、3-アミノ -3', 4-ジヒドロキシジフェニルメタン、3-アルキルアミノ-3', 4-ジヒドロ キシジフェニルメタン、3ーアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニルメタン、3ーア ルキルアミノー4, 4'ージヒドロキシジフェニルメタン、4ーアミノー3, 3'ージヒ ドロキシジフェニルメタン、4ーアルキルアミノー3,3'ージヒドロキシジフェニルメ タン、4ーアミノー3,4'ージヒドロキシジフェニルメタン、4ーアルキルアミノー3 , 4'ージヒドロキシジフェニルメタン、2-(3-アミノー4-ヒドロキシフェニル) -2-(3'-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3-アルキルアミノー4-ヒドロ キシフェニル) -2-(3'-ヒドロキシフェニル) プロパン、2-(3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) -2- (4' -ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (3-アルキ ルアミノー4ーヒドロキシフェニル)ー2ー(4'ーヒドロキシフェニル)プロパン、2 - (4-アミノー3-ヒドロキシフェニル) -2- (3'-ヒドロキシフェニル)プロパ ン、2-(4-アルキルアミノー3-ヒドロキシフェニル)-2-(3'-ヒドロキシフ

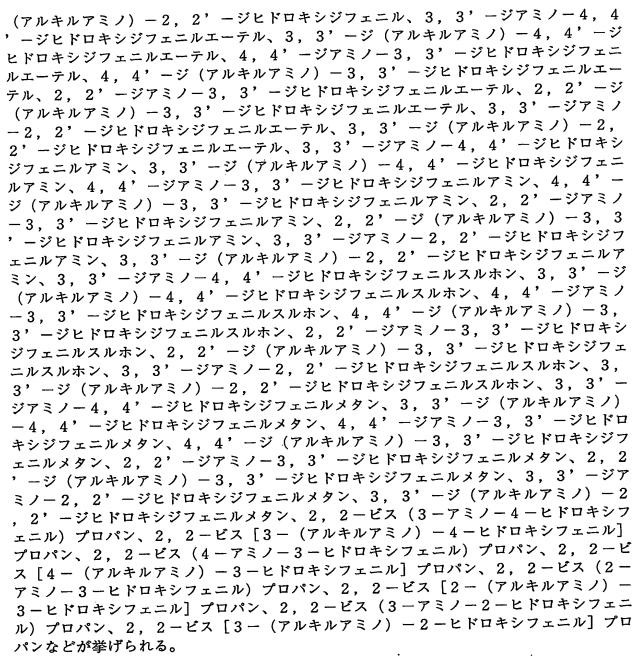


[0017]

前記一般式 (I-c) で表される化合物としては、例えば3.3'ージアミノー4ーヒ ドロキシジフェニル、3, 3'ージ(アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニル、3 . 4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニル、3,4'ージ(アルキルアミノ)ー4ー ヒドロキシジフェニル、3', 4ージアミノー3ーヒドロキシジフェニル、3', 4ージ (アルキルアミノ) -3-ヒドロキシジフェニル、4,4'ージアミノー3-ヒドロキシ ジフェニル、4, 4'ージ(アルキルアミノ)ー3ーヒドロキシジフェニル、3, 3'ー ジアミノー4ーヒドロキシジフェニルエーテル、3,3'ージ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3,4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルエーテ ル、3,4'-ジ(アルキルアミノ)-4-ヒドロキシジフェニルエーテル、3',4-ジアミノー3-ヒドロキシジフェニルエーテル、3', 4-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェニルエーテル、4,4'ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルエーテ ル、4, 4' -ジ (アルキルアミノ) -3 -ヒドロキシジフェニルエーテル、3, 3' -ジアミノー4ーヒドロキシジフェニルアミン、3,3'ージ(アルキルアミノ)ー4ーヒ ドロキシジフェニルアミン、3,4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルアミン、3 , 4' -ジ (アルキルアミノ) -4-ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4-ジアミノ - 3 - ヒドロキシジフェニルアミン、3', 4 - ジ(アルキルアミノ) - 3 - ヒドロキシ ジフェニルアミン、4, 4'ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルアミン、4, 4'ー ジ (アルキルアミノ) -3-ヒドロキシジフェニルアミン、3, 3' ージアミノー4-ヒ ドロキシジフェニルスルホン、3,3'ージ(アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェ ニルスルホン、3, 4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルスルホン、3, 4'ージ (アルキルアミノ) -4-ヒドロキシジフェニルスルホン、3', 4-ジアミノー3-ヒ ドロキシジフェニルスルホン、3', 4-ジ(アルキルアミノ)-3-ヒドロキシジフェ ニルスルホン、4, 4'ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'ージ (アルキルアミノ) -3-ヒドロキシジフェニルスルホン、3, 3'ージアミノー4-ヒ ドロキシジフェニルメタン、3,3'ージ(アルキルアミノ)ー4ーヒドロキシジフェニ ルメタン、3,4'ージアミノー4ーヒドロキシジフェニルメタン、3,4'ージ(アル キルアミノ) -4-ヒドロキシジフェニルメタン、3', 4-ジアミノ-3-ヒドロキシ ジフェニルメタン、3', 4ージ (アルキルアミノ) -3-ヒドロキシジフェニルメタン 、4,4'ージアミノー3ーヒドロキシジフェニルメタン、4,4'ージ(アルキルアミ (3) (3ミノー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2-(3'-アルキルアミノフェニル)-2 - (3-アルキルアミノー4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2-(4'-アミノフェ ニル) -2- (3-アミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2- (4' -アルキル アミノフェニル) -2- (3-アルキルアミノ-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2 - (3'ーアミノフェニル)ー2ー(4ーアミノー3ーヒドロキシフェニル)プロパン、 ェニル) プロパン、2-(4'-アミノフェニル)-2-(4-アミノ-3-ヒドロキシ フェニル)プロパン、2-(4'-アルキルアミノフェニル)-2-(4-アルキルアミ ノー3-ヒドロキシフェニル)プロパンなどが挙げられる。

[0018]

前記一般式 (I-d) で表される化合物としては、例えば3,3'ージアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニル、3,3'ージ (アルキルアミノ)-4,4'ージヒドロキシジフェニル、4,4'ージアミノー3,3'ージヒドロキシジフェニル、4,4'ージ (アルキルアミノ)-3,3'ージヒドロキシジフェニル、2,2'ージアミノー3,3'ージヒドロキシジフェニル、2,2'ージ(アルキルアミノ)-3,3'ージヒドロキシジフェニル、3,3'ージ



[0019]

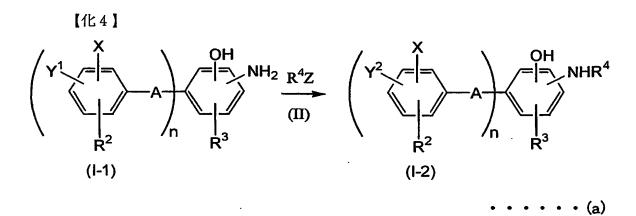
これらの例示化合物におけるアルキルアミノ基のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソプチル基、s e c -ブチル基、n-又はイソペンチル基、n-又はイソヘキシル基、n-又はイソヘプチル基、n-又はイソオクチル基、n-又はイソデシル基などを挙げることができる。

次に本発明の芳香族ヒドロキシアミン誘導体の製造方法について説明する。

一般式(I)において、 R^1 が炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基である一般式(I-2)で表される化合物は、例えば下記の反応式(a)に従って製造することができる。

[0020]

8/



[0021]

(式中、 R^4 は炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、 Y^1 は水素原子又は NH_2 基、 Y^2 は水素原子 又は NHR^4 、Zはハロゲン原子または酸素原子を示し、 R^2 、 R^3 、X、A及Un は前記 と同じ意味であり、一つのベンゼン環にOH基と NH_2 基又は NHR^4 基とが導入されている場合、それらは隣接した位置に存在する。)

適当な溶媒、例えばジメチルホルムアミドなどの溶媒中において、ほぼ化学量論的な割合の一般式 (I-1) で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体と、 R^4 Z とを、下記の条件で反応させることにより、N-モノアルキル置換体の一般式 (1-2) で表わされる芳香族ヒドロキシアミン誘導体が得られる。

Zがハロゲン原子である R^4Z 、すなわちアルキルハライド(例えばアルキルクロリド、アルキルブロミド、アルキルヨージドなど)を用いる場合には、ハロゲン化水素捕捉剤の存在下に、通常 $0 \sim 1$ 0 0 \mathbb{C} 、好ましくは 1 0 ~ 6 0 \mathbb{C} の範囲の温度で反応させる。

一方、Zが酸素原子である R⁴ Z、すなわちケトン類(例えばアセトン、メチルエチルケトン、ヘキサノンなど)を用いる場合には、脱水剤の存在下、水素気流中においてに通常 100~200℃、好ましくは130~180℃の範囲反応させる。ケトン類を用いることにより、後述の実施例で示されるように高い収率が得られる。

[0022]

前記ハロゲン化水素捕捉剤としては、無機塩基化合物及び有機塩基化合物を用いることができる。無機塩基化合物としては、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウムなどが挙げられ、有機塩基化合物としては、例えばトリエチルアミンなどの第三級アミン、ピリジン、ピコリンなどが挙げられる。

脱水剤としては、硫酸マグネシウム、五酸化二リンなどが挙げられる。

また、一般式(I-1-a)で表されるビスアミノフェノール体は、例えば下記の反応式(b)に従って製造することができる。

[0023]



[0024]

[式中、一般式 (IV) におけるOH基と NO_2 基、及び一般式 (I-1-a) におけるOH基と NH_2 とは、隣接した位置に存在する。Aは前記と同じである。]

ニトロ化反応に対して不活性である適当な溶媒、例えばジクロロメタンなどの溶媒中において、一般式 (III) で表されるビスフェノール体を、硝酸などのニトロ化剤により、通常-30~30 $\mathbb C$ 、好ましくは0 $\mathbb C$ ~室温において1~10 時間程度ニトロ化して、一般式 (IV) で表されるビスニトロフェノール体を得る。このニトロ化反応において、ヒドロキシル基は電子供与性基であることから、ニトロ基は、通常ヒドロキシル基に対して、0 一位と0 一位に導入される。したがって、ヒドロキシル基に対して、0 一位に二価の基であるAが結合している場合、特に高い選択率で0 一二トロフェノール体が得られる。

[0025]

次いで、このビスニトロフェノール体(IV)を、適当な溶媒、例えばアルコール系溶媒中において、還元触媒の存在下、水素ガスなどの還元剤により還元処理する。前記還元触媒としては、例えばパラジウム/カーボン、ニッケルや白金などの金属触媒をアルミナ、シリカゲル、ゼオライトなどに担持させたものなどを用いることができる。還元処理は、通常 $0.1\sim10\,\mathrm{MPa}$ の圧力下、常温 $\sim150\,\mathrm{C}$ 程度の温度にて $1\sim20$ 時間程度行われる。このようにして、一般式(I-1-a)で表されるビスアミノフェノール体が得られる。

前記一般式(I)で表される芳香族ヒドロキシアミン誘導体は、高い抗酸化能を有し、プラスチック製品、ゴム製品、石油製品(潤滑油や燃料油など)などの酸化防止剤として用いられる。

【実施例】

[0026]

次に、本発明を実施例及び比較例により更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実 施例等によって限定されるものではない。

なお、以下の実施例及び比較例において、抗酸化能は次の測定による酸素吸収開始時間 より判定した。

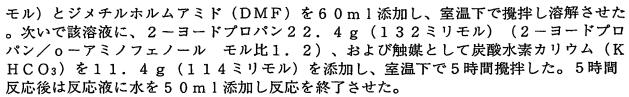
(抗酸化能の測定方法)

テトラリン 50g に試料 0.05 ミリモルと重合開始剤のAIBN(アゾビスイソプチロニトリル)0.02g (0.12 ミリモル)を添加し、室温下で攪拌し、完全に溶解させた。この液をJIS K2287に準拠し、酸化安定度試験機で測定した。なお、酸化安定度試験は酸素圧 0.7MPa 下で 100 の条件で行い、酸素圧が 5% 低下した時間を酸素吸収開始時間とした。

[0027]

実施例1 (2-(イソプロピルアミノ) フェノールの合成)

窒素置換した100mlのフラスコにo-アミノフェノール12g(109.92ミリ



o-アミノフェノールの転化率は72%であり、得られたN-アルキル化物のモノ体の選択率(モノ体とジ体の中のモノ体の比率)は73%であった。

得られた水の入った生成液を酢酸エチル50mlで3回抽出し、抽出した有機層をMgSO4で乾燥させた。その後、蒸発器で濃縮し、濃縮液にヘキサンを加えて未反応のo-アミノフェノールを析出させた。これを吸引濾過により結晶を除去し、濾液に水を添加して生成物の2-(イソプロピルアミノ)フェノールを析出させた。生成物の2-(イソプロピルアミノ)フェノール純度は96.4%であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は370分であった。

[0028]

実施例2(2-(イソプロピルアミノ)フェノールの合成)

実施例1において2-ヨードプロパン/o-アミノフェノールのモル比を1.0とし、3時間かけて2-ヨードプロパンを滴下し、その後2時間室温下で攪拌した以外は、実施例1と同様に行った。

o-アミノフェノールの転化率は58%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は99%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は370分であった。

[0029]

実施例3 (2-(イソプロピルアミノ) フェノールの合成)

 $300 \, \mathrm{mlo}$ オートクレーブに0 - 7ミノフェノール $12 \, \mathrm{g} \, (109.92 \, \mathrm{sl})$ 、アセトン $100 \, \mathrm{ml} \, (79 \, \mathrm{g} \, \mathrm{sl}.4 \, \mathrm{em})$ 、 $5\% \, \mathrm{g} \pm \mathrm{Pd/C}$ こ $0.6 \, \mathrm{g}$ および $\mathrm{Mg} \, \mathrm{SO_4}$: $30 \, \mathrm{g} \, \mathrm{ed}$ 込み、 $1.0 \, \mathrm{MPa} \, \mathrm{on}$ 水素圧下、 $100 \, \mathrm{Com}$ が熱力した。1時間後、水素吸収が停止し、反応が終了した。反応液から $\mathrm{Pd/CeMgSO_4e}$ を吸引濾過で除き、濾液を濃縮後、水を添加して生成物を析出させ、これを乾燥して $2 - (4) \, \mathrm{Clup}$ ミノ)フェノールを得た。収率は93%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は $370 \, \mathrm{Grosopho}$

[0030]

実施例4(2-(sec-ブチルアミノ)フェノールの合成)

実施例1において2-ヨードプロパンの代わりに2-ヨードブタンを用いた以外は、実施例1と同様の反応を行った。o-アミノフェノールの転化率は48%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は100%であった。

反応後の後処理は、酢酸エチル濃縮液にヘキサンを加えて攪拌し、吸引濾過により固形物 (未反応のoーアミノフェノール) と濾液に分離し、濾液のヘキサン層を水洗し、更に未反応のoーアミノフェノールを分離した。

濾液にはメタノールを添加しヘキサン層(未反応の2-ヨードブタンを含む)とメタノール層に分離した。メタノール層を蒸発乾固すると生成物の2-(sec-ブチルアミノ)フェノールが得られた。

得られた2-(sec-ブチルアミノ)フェノールの純度は99.2%であった。o-アミノフェノールの転化率は50%、N-アルキル化物のモノ体の選択率は100%であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は300%であった。

[0031]

実施例5(2-(sec-ブチルアミノ)フェノールの合成)

[0032]



実施例6 (2-(1-メチルペンチルアミノ) フェノールの合成)

実施例4において2-ヨードブタンの代わりに2-ヨードへキサンを用いた以外は、実施例3と同様の反応を行った。0-アミノフェノールの転化率は93%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は41%であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は320分であった。

[0033]

実施例7 (2-(1-メチルペンチルアミノ) フェノールの合成)

実施例6において2-ヨードへキサン/o-アミノフェノールのモル比を0.8とし、4.5時間かけて2-ヨードへキサンを滴下し、その後0.5時間室温で攪拌した以外は、実施例4と同様に行った。o-アミノフェノールの転化率は71%であり、N-アルキル化物のモノ体の選択率は86%であった。

抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は320分であった。

[0034]

実施例8 (2-(1-メチルペンチルアミノ) フェノールの合成)

実施例3においてアセトン100mlの代わりに2-ヘキサノン145ml(121g、1.2 モル)を用いた以外は、実施例3と同様の反応を行った。0-アミノフェノールの転化率は93%であり、モノ体の選択率(N-アルキル化物のモノ体とジ体中のモノ体の選択率)は41%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は320分であった。

[0035]

実施例9 (3, 3'ージアミノー4, 4'ージヒドロキシジフェニルの合成)

 $200 \, \mathrm{ml}$ の $4 \, \mathrm{Ll}$ フラスコにジクロロメタン $50 \, \mathrm{ml}$ と 4 、 4 ・ - ジヒドロキシジフェニル $9 \, \mathrm{g}$ ($48 \, \mathrm{S}$ リモル)を加え、冷却して温度を $0 \, \mathrm{CU}$ 下に設定した。その後反応温度を $0 \, \mathrm{cm}$ を $0 \, \mathrm{cm}$ を

水の入った生成液はNaOH水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を2層に分離し、水層は塩酸水で酸性(pH5)にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、DMFを添加しジクロロエタンを抽出した。4,4'ージヒドロキシー3,3'ージニトロジフェニルの収率は96%であった。得られた4,4'ージヒドロキシー3,3'ージニトロジフェニル3g(10.9ミリモル)と5質量%Pd/C0.2gとメタノール60mlを100mlのオートクレーブに仕込み、0.7MPaの水素圧下、90℃で加熱した。2時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。反応終了後は反応液にテトラヒドロフラン(THF)を50ml添加し、反応生成物を完全に溶解させた後、触媒を濾別した。その後エバポレートによりメタノールとTHFを除去し生成物を得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は240分であった。

[0036]

実施例10(3,3'ージアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニルの合成)

 $200 \, \mathrm{ml}$ の $4 \, \mathrm{LD}$ フラスコにジクロロメタン $50 \, \mathrm{ml}$ と 4 、 4 、 - ジヒドロキシジフェニル $9 \, \mathrm{g}$ ($48 \, \mathrm{S}$ リモル)を加え、冷却して温度を $0 \, \mathrm{CU}$ 下に設定した。その後反応温度を $0 \, \mathrm{CD}$ の範囲に調整しながら $60 \, \mathrm{G}$ 量%硝酸水溶液を $2 \, \mathrm{H}$ 間かけて滴下した。滴下終了後も更に $3 \, \mathrm{H}$ 間、 $0 \, \mathrm{CD}$ に温度を調整しながら反応を続行した。反応終了後は反応液に水を $50 \, \mathrm{ml}$ 加え反応を終了させた。

水の入った生成液はNaOH水で中和した。中和液はオレンジ色の透明液体であった。この液を2層に分離し、水層は塩酸水で酸性 (pH5) にし黄色の沈殿物を得た。この沈殿物を先の油層と混合し、ジクロロエタンを留去した。得られた析出物をメタノールで洗浄後乾燥させて3,3'ージアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニルを得た。収率は85%であった。得られた3,3'ージアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニル10g(31ミリモル)と5質量%Pd/C:0.5gとテトラヒドロフラン(THF)100mlを300mlのオートクレーブに仕込み、1.0MPaの水素圧下、100℃で加

熱した。1時間後の水素吸収が停止し反応が終了した。

反応終了後、反応混合液から析出物およびPd/Cを円筒濾紙で濾過し、濾過後の反応液でソックスレー抽出を行なった。3時間後、円筒濾紙がPd/Cのみになったため、ソックスレー抽出を終了した。反応液を冷却後、析出物を濾過して3,3'ージアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニルを得た。収率は91%であった。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は240分であった。

[0037]

実施例11(2,2-ビス(3-アミノー4-ヒドロキシフェニル)プロパンの合成)

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が 沈殿するので、固形物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス(4-ヒドロキシー3-ニトロフェニル)プロパンの収率は98%であった。この化合物の水素添加反応を実施例9と同様に行い、2, 2-ビス(3-アミノー4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は345分であった。

[0038]

実施例12(2,2-ビス(3-アミノー4-ヒドロキシフェニル)プロパンの合成)

実施例10において4,4'ージヒドロキシジフェニルの代わりに2,2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)を使用した以外は実施例10と同様の反応を行った。なお、反応終了後は、反応液に水を50ml加え反応を終了させた。その後生成液を取り出し、NaHCO3液で中和し、メタノールを50ml添加した。

このメタノール溶液をエバポレーター濃縮するとジクロロメタンが除去され、生成物が 沈殿するので、固形物を濾過分離し、メタノールで洗浄後乾燥した。

2, 2-ビス(4-ヒドロキシー3-ニトロフェニル)プロパンの収率は90%であった。この化合物の水素添加反応を実施例10と同様に行い、2, 2-ビス(3-アミノー4-ヒドロキシフェニル)プロパンを得た。抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は345分であった。

[0039]

実施例13(4, 4'-ジヒドロキシ-3, 3'-ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルの合成)

実施例 1 において 0 ーアミノフェノールの代わりに 3, 3 ージアミノー 4, 4 ・ ージヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例 1 と同様に行った。 4, 4 ・ ージヒドロキシー 3, 3 ・ 一ジ(イソプロピルアミノ)ジフェニルの収率は 3 0 %であった。また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 4 5 0 分であった。

[0040]

実施例14(4, 4'ージヒドロキシー3, 3'ージ(イソプロピルアミノ) ジフェニル の合成)

実施例3において0-アミノフェノールの代わりに3,3'ージアミノー4,4'ージヒドロキシジフェニルを用いた以外は実施例3と同様に行った。反応液からPc/CとMgSO4を吸引濾過で除き、濾液を濃縮後、ヘキサンを添加した生成物を析出させ、これを乾燥させて4,4'ージヒドロキシー3,3'ージ(イソプロピルアミノ)ジフェニルを得た。収率は87%であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は450分であった。

[0041]

実施例15(2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル] プロパンの合成)

実施例1において、oーアミノフェノールの代わりに2,2ービス(3ーアミノー4ー

ヒドロキシフェニル)プロパンを用いた以外は、実施例1と同様に行った。2,2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]

プロパンの収率は30%であった。また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は1165分であった。

[0042]

実施例16(2, 2-ビス[3-(イソプロピルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの合成)

実施例 14 において、3, 3, -ジアミノー4, 4, -ジヒドロキシジフェニルの代わりに 2, 2-ビス (3-アミノー4-ヒドロキシフェニル) プロパンを用いた以外は、実施例 14 と同様に行った。2, 2-ビス [3- (4ソプロピルアミノ) -4-ヒドロキシフェニル] プロパンの収率は 9 2 %であった。

また、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は1165分であった。

[0043]

実施例17(2, 2-ビス[3-(sec-ブチルアミノ)-4-ヒドロキシフェニル]プロパンの合成)

実施例 14 においてアセトン 100 m 1 の代わりにメチルエチルケトン 120145 m 1 を用いた以外は、実施例 14 と同様の反応を行った。 2 , 2 - ビス〔3 - (sec - ブチルアミノ) -4 - ヒドロキシフェニル〕プロパンの収率は 91%であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は 790 分であった。

[0044]

実施例18 (2- (イソプロピルアミノ) -4-tertーブチルフェノールの合成) 実施例3においてo-アミノフェノールの代わりに2-アミノー4-tertーブチルフェノールを用いた以外は、実施例3と同様の反応を行った。2- (イソプロピルアミノ) -4-tertーブチルフェノールの収率は89%であり、抗酸化能を判定するための酸素吸収開始時間は700分であった。

[0045]

比較例1

市販のo-アミノフェノールについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は180分であった。

[0046]

比較例 2

市販の2, 6-ジ-tert-ブチルー4-メチルフェノール (BHT) について抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は<math>180分であった。

[0047]

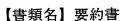
比較例3

市販のイソプロピルアニリンについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は120 分であった。

[0048]

比較例4

市販のN-イソプロピルーN'-フェニルーp-フェニレンジアミンについて抗酸化能を判定した。酸素吸収開始時間は160分であった。



【要約】

【課題】高い抗酸化能を有し、プラスチック用、ゴム用、石油製品用などとして好適に用いられる新規な酸化防止剤を提供すること。

【解決手段】一般式(I)

【化1】

$$\begin{pmatrix}
X & OH \\
Y & = | = | NHR^1 \\
R^2 & R^3
\end{pmatrix}$$
....(1)

(式中、 R^1 、 R^2 および R^3 は、それぞれ独立に水素原子又は炭素数 $1\sim 20$ のアルキル基、Xは水素原子又はO H基、Yは水素原子又はN H R^1 、A は直接結合、-O - 、-N H - 、-S O_2 - 、-C H $_2$ - 又は-C (C H $_3$) $_2$ - を示し、-つのベンゼン環にO H基とN H R^1 基が導入されている場合、それらは隣接した位置に存在し、n は0 又は1 を示すが、n が0 で R^1 基が水素原子であることはない。)

で表される構造を有する芳香族ヒドロキシアミン誘導体からなる酸化防止剤である。

【選択図】なし



出願人履歴情報

識別番号

[000183657]

1. 変更年月日 [変更理由]

2000年 6月30日

住所変更

住 所

東京都墨田区横網一丁目6番1号

氏 名

出光石油化学株式会社